

⑤

Int. Cl. 2:

01 N 9/36

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑪

Offenlegungsschrift 27 17 440

⑫

Aktenzeichen: P 27 17 440.9

⑬

Anmeldetag: 20. 4. 77

⑭

Offenlegungstag: 1. 12. 77

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉓ ㉒

17. 5. 76 Schweiz 6153-76

Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom

6 JAN. 1978

⑤④

Bezeichnung: Herbizide Mittel

⑦①

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

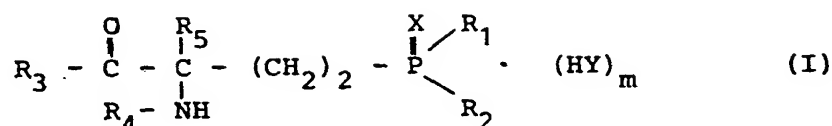
Erfinder: Rupp, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6240 Königstein;
Finke, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Fischbach;
Bieringer, Hermann, Dipl.-Biologe Dr., 6239 Vockenhausen;
Langelüddeke, Peter, Dipl.-Landw. Dr., 6239 Diedenbergen

DT 27 17 440 A 1

DT 27 17 440 A 1

Ansprüche:

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I



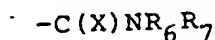
worin

- R_1 Methyl, das gegebenenfalls 1- bis 3-mal halogeniert, vorzugsweise chloriert sein kann,
- R_2 -OH, -SH, -OMe oder -SMe (wobei Me das Äquivalent einer anorganischen oder organischen Base ist),
- R_3 a) -OH, -SH, -OMe oder -SMe,
 b) $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkoxy, (C_3-C_8) -Cycloalkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_3-C_6) -Alkinyloxy, Phenoxy, Phenoxyphenoxy oder Benzyl-oxy sowie die entsprechenden Thioanaloga dieser Reste, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF_3 , NH_2 , NO_2 , (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Carboxyl, (C_1-C_6) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino oder Morpholino substituiert sein können,
 c) Amino, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, $(\text{C}_7-\text{C}_{10})$ -Phenalkylamino, Di- $(\text{C}_7-\text{C}_{10})$ -phenalkylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen oder Carboxyl substituiert sein können, Hydrazino, B- (C_1-C_4) -Alkylhydrazino B,B-Di- (C_1-C_4) alkylhydrazino, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Acyloxy, Halogen- $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -acyloxy, Piperidono, Pyrrolidino, Piperazino, Morpholino oder Anilino, das gegebenenfalls im Phenylring ein- bis zweimal durch (C_1-C_4) -Alkyl, F, Cl, Br, NO_2 , OH, CCl_3 , CF_3 , (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, (C_1-C_4) -Alkoxy, Phenoxy oder Phenyl-amino substituiert sein kann,

709848/0752

2

R₄ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Acyl, Halogen-(C₁-C₄)-acyl, Benzoyl oder Rester der Formel



R₅ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

R₆ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

R₇ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls im Phenylring substituiert, vorzugsweise ein- bis zweimal substituiert ist durch (C₁-C₄)-Alkyl, F, Cl, Br, NO₂, CCl₃, CF₃,

X Sauerstoff oder Schwefel,

Y das Anion einer anorganischen oder organischen Säure mit einer Dissoziationskonstante $>10^{-3}$,

m 0, 1/2 oder 1

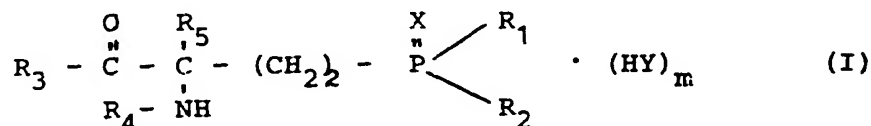
bedeuten.

2. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man die befallenen Flächen mit einer wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 behandelt.
3. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an \int (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure.
4. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an \int (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäurehydrochlorid.
5. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an \int (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure-dinatriumsalz.
6. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an \int (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure-mononatriumsalz.
7. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an \int (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure-mono-(isopropylammonium)salz.

709848/0752

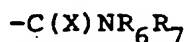
8. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an $\lceil(3\text{-Amino-3-carboxy})\text{-propyl-1}\rceil$ -methylphosphinsäure-mono(n-butylammonium)salz.
9. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an $\lceil(3\text{-Amino-3-carboxy})\text{-propyl-1}\rceil$ -methylphosphinsäure-diammoniumsalz.

Gegenstand der Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch ihren Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

- R_1 Methyl, das gegebenenfalls 1- bis 3-mal halogeniert, vorzugsweise chloriert sein kann,
- R_2 -OH, -SH, -OMe oder -SMe (wobei Me das Äquivalent einer anorganischen oder organischen Base ist),
- R_3 a) -OH, -SH, -OMe oder -SMe,
 b) (C_1-C_{12}) -Alkoxy, (C_3-C_8) -Cycloalkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_3-C_6) -Alkinyloxy, Phenoxy, Phenoxyphenoxy oder Benzyloxy sowie die entsprechenden Thioanaloga dieser Reste, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF_3 , NH_2 , NO_2 , (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Carboxyl, (C_1-C_6) -Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino oder Morpholino substituiert sein können,
- c) Amino, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, (C_7-C_{10}) -Phenalkylamino, Di- (C_7-C_{10}) -phenalkylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen oder Carboxyl substituiert sein können, Hydrazino, β - (C_1-C_4) -Alkylhydrazino, β, β -Di- (C_1-C_4) -alkylhydrazino, (C_1-C_{12}) -Acyloxy, Halogen- (C_1-C_{12}) -acyloxy, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino, Morpholino oder Anilino, das gegebenenfalls im Phenylring ein- bis zweimal durch (C_1-C_4) -Alkyl, F, Cl, Br, NO_2 , OH, CCl_3 , CF_3 , (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, (C_1-C_4) -Alkoxy, Phenoxy oder Phenylamino substituiert sein kann,
- R_4 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Acyl, Halogen- (C_1-C_4) -acyl, Benzoyl oder Reste der Formel



709848/0752

- R_5 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,
 R_6 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,
 R_7 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls im Phenylring substituiert, vorzugsweise ein- bis zweimal substituiert ist durch (C_1-C_4) -Alkyl, F, Cl, Br, NO_2 , CCl_3 , CF_3 ,
 X Sauerstoff oder Schwefel,
 Y das Anion einer anorganischen oder organischen Säure mit einer Dissoziationskonstante $K_a > 10^{-3}$,
 m 0, 1/2 oder 1

bedeuten.

Die für R_3 genannten aliphatischen Gruppen sind, sofern sie substituiert sind, vorzugsweise ein- bis dreimal, insbesondere einmal substituiert durch Hydroxy, (C_1-C_4) -Alkoxy und/oder Halogen, insbesondere Chlor. Die aromatischen Gruppen können ein- bis dreimal, vorzugsweise ein- oder zweimal substituiert sein, vorzugsweise durch Halogen, insbesondere Chlor, durch CF_3 , (C_1-C_2) -Alkoxy, Nitro, Amino, (C_1-C_2) -Alkylamino, Di- (C_1-C_2) -alkylamino, Carboxyl und/oder Carboxyalkyl mit bis zu 3 C-Atomen.

Bevorzugte Reste sind:

- R_1 : Methyl, Chlormethyl, insbesondere Methyl,
 R_2 : OH, Me
 R_3 : OH, (C_1-C_4) -Alkoxy, 2-Hydroxyäthoxy, 4-Hydroxybutoxy, Allyloxy, $-NH_2$, $-NH-NH_2$ oder OMe, wobei
 Me : Na, K, 1/2 Cu, 1/2 Mg, 1/2 Ca, 1/2 Zn, 1/2 Ni, 1/2 Mn, 1/2 Fe, NH_4 , (C_1-C_4) -Alkylammonium, Di- (C_1-C_4) -alkylammonium, Tri- (C_1-C_4) -alkylammonium oder $C_6H_5NH_3$;
 wobei für den Fall, daß R_2 bzw. R_3 OMe darstellen, $m=0$ ist.
 Besonders bevorzugt für R_3 sind OH, OCH_3 , ONa, OK, ONH_4 , (C_1-C_4) Alkylammonium, Di- (C_1-C_4) alkylammonium, Tri- (C_1-C_4) -alkylammonium, sowie Verbindungen der Formel I, in denen $R_2 = R_3 = O$ sind.
 R_4 : Wasserstoff
 R_5 : Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff.

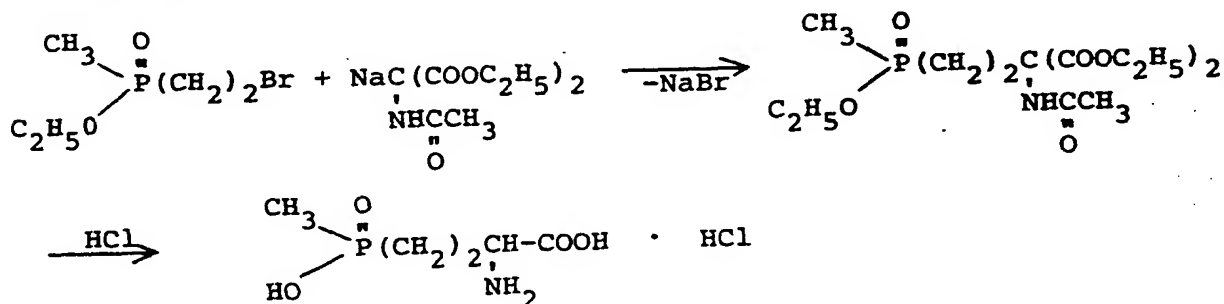
709848/0752

Als Säuren HY kommen vor allem die starken Mineralsäuren wie HCl und H_2SO_4 in Betracht. Doch können die Verbindungen der Formel I Salze auch mit anderen starken Säuren wie HBr, H_3PO_4 , $HClO_4$, HNO_3 u.a. bilden, wobei für zweibasige Säuren $m = 1/2$ sein kann.

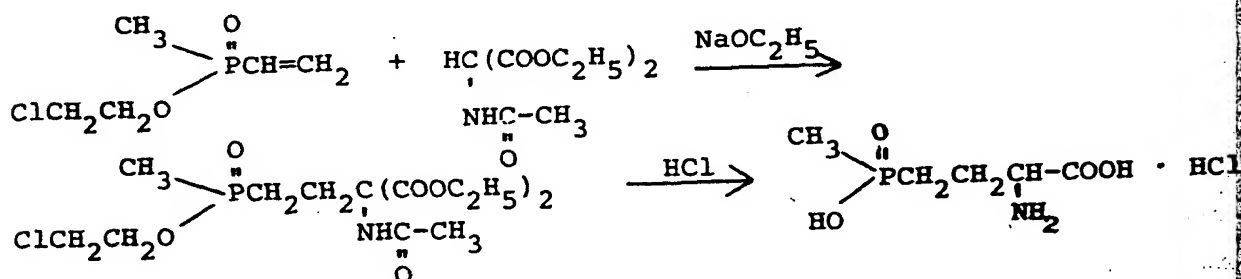
X bedeutet bevorzugt Sauerstoff.

Einige Verbindungen der Formel I sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind literaturbekannt (DT-PS 116.236, Rocz.Chem. 49, 2129 (1975)), die meisten Verbindungen sind jedoch neu und lassen sich nach analogen Verfahren herstellen (J.Org.Chem. 29, 832 (1964)).

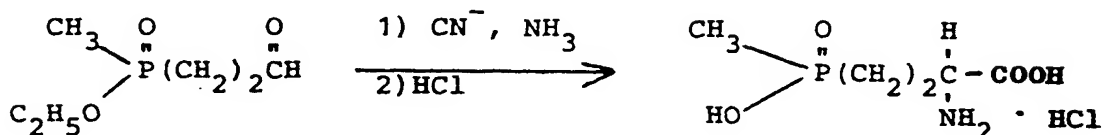
Die Verbindungen der Formel I können z.B. durch nukleophile Substitution von Halogenäthylphosphinsäureestern mit Acetamino-malonsäureestern in Gegenwart molarer Mengen einer starken Base und anschließende Verseifung und Decarboxylierung des entstandenen Zwischenprodukts hergestellt werden (JA- Anm. 7 391 019):



3-Amino-3-carboxy-propyl-phosphinsäure kann auch durch Addition von Acetylaminomalonsäureestern an Vinylphosphinsäureester in Gegenwart katalytischer Mengen einer starken Base und anschließend Verseifung des Adduktes dargestellt werden:



Als weitere Methode zur Darstellung der Verbindungen der Formel I kommt z.B. die Streckersche Synthese in Betracht



Aus den Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich nach an sich bekannten Verfahren, z.B. Veresterung, Alkylierung, Acylierung, Salzbildung oder durch Amidierung, weitere Derivate der Formel I herstellen.

Als Verbindungen der Formel I kommen z.B. in Betracht:

[(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1]-methyl-phosphinsäure sowie deren ~~Mononatrium-, Monokalium-, Monolithium-, Diammonium-, Dinatrium-, Magnesium-, Zink-, Kupfer-, Monomethylammonium-, Monopropylammonium-, Mono(diisopropylammonium-), Monobutylammonium-, Monoallylammonium-, Mono(diäthanolammoniumsalze, bzw. die entsprechenden Di-Salze; dessen~~ Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydroperchlorat oder Hydrogensulfat,

[(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1]-methyl-thiophosphinsäure sowie deren Mononatrium-, Monokalium-, Dinatrium-, Monomethylammonium- oder Mono(diisopropylammonium)salze, dessen Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydrogensulfat oder Perchlorat;

[(3-Amino-3-cyclohexyl^{oxy}carbonyl)-propyl-1]-methylphosphinsäure deren Hydrochlorid, Natrium- oder Ammoniumsalz;

[(3-Amino-3-allyloxycarbonyl)-propyl-1]-methylphosphinsäure,

[(3-Amino-3-propoxycarbonyl)-propyl-1]-methylphosphinsäure,

[(3-Amino-3-(2-chloräthoxycarbonyl)-propyl-1]-methylphosphinsäure,

[(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-1]-methylphosphinsäure,

[(3-Amino-3-carbo-n-butoxy)-propyl-1]-methylphosphinsäure,

[(3-Amino-3-carbo-n-hexyloxy)-propyl-1]-methylphosphinsäure,

sowie deren Natrium-, Kalium, Diisopropylammonium- oder Butylammoniumsalz, deren Hydrochlorid oder Perchlorat;

[(3-Amino-3-carboäthoxy)-propyl-1]-methyl-thiophosphinsäure, der n Natrium- oder Propylammoniumsalz;

709848/0752

\angle (3-Amino-3-methylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-dimethylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-di-n-butylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-allylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-propylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-N-morpholinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-N-pyrrolidinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-N-piperidinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure
 \angle (3-Amino-3-Anilinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
 \angle (3-Amino-3-carbamido)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren
Natrium-, Ammonium- oder Diäthylammoniumsalz oder deren Hydro-
chlorid,
 \angle (3-Amino-3-dibutylcarbamido)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren
Natrium- oder Butylammoniumsalz oder deren Hydrochlorid,
 \angle (3-Amino-3-thiocarboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren
Mononatrium-, Dinatrium-, Monoammonium- oder Diammoniumsalz,
 \angle (3-Amino-3-benzylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
sowie deren Ammonium- oder Natriumsalz,
 \angle (3-Amino-3-äthylmercaptocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
deren Natrium-, Ammonium- oder Diäthanolammoniumsalz,
 \angle (3-Acetyl-amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren
Mononatrium-, Dinatrium-, Monoammonium- oder Diammoniumsalz, oder
deren gemischten Anhydrid mit Essigsäure,
 \angle (3-Dimethylcarbamoylamino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure,
deren Mononatrium-, Monokalium-, Monoammonium-, Dinatrium-, Di-
ammonium-, Mono(dimethylammonium)-^{oder} Mono(diisopropylammonium)salz,
 \angle (3-Dimethylcarbamoyl-amino-3-carbomethoxy)-propyl-17-methylphos-
phinsäure, deren Mononatrium-, Dinatrium- oder Monobutylammonium-
salz,
 \angle (3-Carbamoylamino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren
Mononatrium-, Monoammonium- oder Di-(butylammonium)-Salz,
 \angle (3-Carbamoylamino-3-carbomethoxy)-propyl-17-methylphosphinsäure,
oder deren Diäthylammoniumsalz,
 \angle (3-Thiocarbamoylamino-3-carboäthoxy)-propyl-17-methylphosphinsäur ,

709848/0752

[3-Amino-3-methyl-3-carboxy)-propyl-1]-methylphosphinsäure, sowie deren Mononatrium-, Dinatrium- oder Monoammoniumsalz,

[3-Benzoylamino-3-carbophenoxy)-propyl-1]-methylphosphinsäure, sowie deren Natrium- oder Diäthanolammoniumsalz,

[3-Formylamino-3-carboxy)-propyl-1]-methylphosphinsäure, sowie deren Mononatrium-, Dinatrium- oder Mono(diäthanolammonium)salz, sowie die entsprechenden Derivate der Chlormethyl- bzw. Trifluormethyl(3-amino-3-carboxy-propyl-1)-phosphinsäure.

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine sehr gute und sehr breite herbizide Wirksamkeit gegen zahlreiche monokotyle und dikotyle, einjährige und mehrjährige Unkräuter vieler botanischer Familien. Diese Eigenschaft der Wirksamkeit gegen die verschiedensten Unkrautarten, die meist vergesellschaftet vorkommen, eröffnet die Möglichkeit, die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses einzusetzen, z.B. an Wegrändern, in Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen oder gegen Wasserpflanzen. Die Verbindungen können aber auch mit Vorteil in ein- oder mehrjährigen landwirtschaftlichen Kulturen eingesetzt werden, insbesondere wenn durch die Art der Applikation und/oder das Alter der Kulturpflanzen sichergestellt ist, daß die Kulturpflanzen bzw. ihre empfindlichen Teile nicht mit den herbiziden Substanzen in Berührung kommen und damit keinen Schaden nehmen. Beispiele dafür sind Plantagen, Baumkulturen, Rebanlagen u.dergl.

Da eine Anwendung in Nutzkulturen vor dem Auflaufen den Kulturpflanzen nur geringen oder keinen Schaden zufügt, kann man sie gegen Unkräuter noch vor dem Auflaufen der Saat bzw. vor der Aussaat oder nach der Ernte einsetzen. Sie sind aber auch gegen bei der Ernte störenden Pflanzenwuchs der Nutzpflanze selbst einsetzbar (Baumwolle, Kartoffeln).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Unkrautbekämpfung.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe gemäß der allgemeinen Formel I zu 2 - 95 %. Da die Wirkstoffe zum Teil wasserlöslich sind, können sie vorteilhaft als wäßrige Lösungen eingesetzt werden. Andernfalls können als emulgierbare Konzentrate, benetzbare Pulver und versprühbare Lösungen in den üblichen Zubereitungsformen angewendet werden, sofern sie nicht selbst wasserlöslich sind.

Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxäthylierte Alkylphenole, polyoxäthylierte Oleyl- oder Stearylamine, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten erhalten.

Um in Wasser gute Suspensionen oder Emulsionen zu erreichen, werden weiterhin Netzmittel aus der obengenannten Reihe zugesetzt.

Versprühbare Lösungen, wie sie vielfach in Sprühdosen gehandelt werden, enthalten den Wirkstoff in einem organischen

Lösungsmittel gelöst, daneben befindet sich z.B. als Treibmittel ein Gemisch von Fluorchlorkohlenwasserstoffen.

Bei herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. In benetzbaren Pulvern variiert die Wirkstoffkonzentration z.B. zwischen etwa 10 % und 80 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 10 % bis 60 %.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser. Versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann in weiten Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,1 kg/ha und 10 kg/ha Aktivsubstanz, liegt jedoch vorzugsweise zwischen 0,3 und 3 kg/ha.

709848/0752

Beispiel 1: Δ [(3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methyl-phosphinsäure-hydrochlorid]

22 g (0,164 Mol) Methyl-vinyl-phosphinsäureäthylester und 35 g (0,161 Mol) Acetaminomalonsäurediäthylester werden zusammen auf 80°C erwärmt und nach Entfernen des Heizbades mit 3-5 ml einer 2 %igen äthanolischen Natriumäthylatlösung versetzt. Nach wenigen Minuten steigt die Reaktionstemperatur auf 90° - 95°C an. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch ca. 4 Stunden bei 80° - 85°C nachgerührt.

Das ölige Reaktionsprodukt wird mit 500 ml 25 %iger Salzsäure versetzt und 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung unter Vakuum bleiben 38 g (92 % d. Th.) Δ [(3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methyl-phosphinsäure-hydrochlorid] zurück. Das Produkt schmilzt bei 194° - 198°C unter Zersetzung (Lit. Fp.: 195° - 198°C, DL 116.236).

Beispiel 2: Δ [(3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure]

Zu einer Lösung von 220 g (1,01 Mol) Δ [(3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure-hydrochlorid] in 1,2 l 80 %-igem Äthanol werden bei ca. 25° C 120 g (2,07 Mol) Propylenoxid getropft. Die Reaktionstemperatur wird während des Zutropfens auf ca. 25 - 30° C gehalten. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 0° C abgekühlt. Nach ca. 3 - 4 Stunden saugt man den kristallinen Niederschlag ab, wäscht mit 94 %-igem Äthanol nach und trocknet das Produkt bei 100° C im Vakuumschrank. Man erhält 163 g (89 % d. Th.) Δ [(3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure]. Die Aminosäure schmilzt bei 229 - 231° C (Lit.: 241 - 242° C, ROCZ, Chem. 49, 2129 (1975)) unter Zersetzung.

709848/0752

Beispiel 3: γ -(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure-kupfersalz

18,1 g (0,1 Mol) γ -(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure werden in 100 ml Wasser bei 70° C gelöst und zusammen mit 11,5 g (0,1 Mol) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das hellblaue Salz abgesaugt. Man erhält 17,5 g (72 % d.Th.) γ -(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure-kupfersalz, das bei 257 - 258° C unter Zersetzung schmilzt.

Beispiel 4: γ -(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure-dinatriumsalz

Zu einer Lösung von 18,1 g (0,1 Mol) γ -(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure in 100 ml Wasser tropft man bei 70° C eine Lösung von 8 g (0,2 Mol) NaOH in 20 ml Wasser. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand bei 80° C unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 21,8 g (97 % d.Th.) γ -(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure-dinatriumsalz, das bei 300° C unter Zersetzung schmilzt.

Beispiel 5: γ -(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure

In eine Aufschlammung von 100 g (0,46 Mol) γ -(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1 γ -methylphosphinsäure-hydrochlorid in 500 ml Methanol wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei auf 60° C an, und es entsteht eine klare Lösung. Man läßt 1 Stunde bei 60° C nachrühren, dampft das Methanol unter Vakuum ab, versetzt den Rückstand mit 300 ml frischem Methanol und leitet nochmals 4 Stunden Chlorwasserstoff durch die Reaktionslösung. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in 150 ml Methanol aufgenommen, und das Lösungsmittel erneut abdestilliert. Dieser Arbeitsgang wird noch zweimal wiederholt. Der Rückstand wird schließlich in 500 ml Methanol aufgenommen und mit so viel Propylenoxid versetzt, bis in der Lösung keine Chloridionen mehr

709848/0752

nachgewiesen werden können. Man läßt über Nacht bei 0° C stehen, saugt das ausgefallene Produkt ab und erhält nach Trocknung 70 g (78 % d.Th.) Methylester, der nicht ab 105° C zersetzt.

Beispiel 5a:

/(3-Amino-3-carboäthoxy)-propyl-17-methylphosphinsäure-hydrochlorid

-17-
In eine Aufschlammung von 21,75 g (0,1 Mol) /(3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure-hydrochlorid in 100 ml Äthanol wird Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Reaktionstemperatur steigt dabei auf 74° C an. Man läßt noch 1 Stunde bei dieser Temperatur nachrühren. Anschließend wird das überschüssige Äthanol abgezogen, der Rückstand mit 100 ml frischem Äthanol versetzt und nochmals 4 Stunden Chlorwasserstoffgas bei 75° C durch die Reaktionslösung geleitet. Danach filtriert man von ungelösten Anteilen ab, dampft das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Man erhält 21 g (85 % d.Th.) Äthylesterhydrochlorid. Das Produkt ist glasartig und stark hygroskopisch, so daß ein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Beispiel 6:

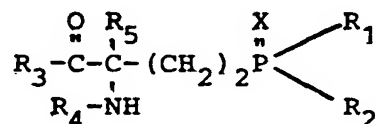
/(3-Amino-3-carbamido)-propyl-17-methylphosphinsäure

15 g (0,768) /(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-17-methylphosphinsäure werden in einem Druckkolben unter Eiskühlung mit 100 ml einer mit Ammoniakgas gesättigten Methanollösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel und den überschüssigen Ammoniak ab und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Man erhält 12 g (87 % d.Th.) /(3-Amino-3-carbamido)-propyl-17-methylphosphinsäure die bei 245° C unter Zersetzung schmilzt.

Beispiel 7:[(3-Amino-3-carbanilido)-propyl-1]-methylphosphinsäure

19,5 g (0,1 mol) [(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-1]-methylphosphinsäure werden mit 30 g (0,32 Mol) Anilin vermengt und unter Abdestillieren von Methanol 5 Stunden auf 140° C erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrt der Rückstand zu einer lackartigen braunen Masse, die viermal mit 50 ml Benzol ausgekocht wird. Der Rückstand wird mit wenig Wasser angeteigt und geht dabei in Lösung. Nach einigen Minuten kristallisiert das Anilid aus. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 9,3 g (40 % d.Th.) Anilid, das bei 253 - 254° C unter Zersetzung schmilzt.

In analoger Weise wie nach den Beispielen 1 - 7 erhält man folgende Verbindungen:

Tabelle 1:

(R₁ = CH₃, R₄ = R₅ = H, X = O)

Beispiel Nr.	R ₂	R ₃	Fp. (°C)	hergestellt nach Bei- spiel
8	O ⁻ Na ⁺	OH	165 - 170	4
9	O ⁻ N ⁺ H ₃ CH(CH ₃) ₂	OH	105	4
10	O ⁻ N ⁺ H ₃ n-C ₄ H ₉	OH	192 - 193	4
11	O ⁻ N ⁺ H ₄	O ⁻ N ⁺ H ₄	+))	4
12	OH	OC ₂ H ₅	74	5
13	OH	OC ₄ H ₉ (n)	165 - 166	5
13a	Hydrochlorid von 13		+))	5a
14	OH	OCH ₂ CH ₂ OH	+))	5

709848/0752

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Beispiel Nr.	R ₂	R ₃	Fp (°C)	hergestellt nach Beispiel
15	OH	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	+))	5
16	OH	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	147 - 149	5
17	OH	NHNH ₂	189	6

+) stark hygroskopisch, Schmelzpunkt nicht bestimmbar

Beispiel 18

5-Methyl-5-β-(n-butyl-methanphosphonyl)-äthyl-hydantion

136 g (1 Mol) Methanphosphonigsäuremono-n-butylester werden zusammen mit 70 g (1 Mol) Methylvinylketon in Gegenwart von 0,1 g Hydrochinon und 2 ml Tetramethylguanidin 48 Stunden auf 50°C erwärmt. Im Verlauf der Reaktion werden nochmals 5 ml Tetramethylguanidin zugegeben. Anschließend wird unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 28,5 g 3-Oxo-butyl-methyl-phosphinsäure-n-butylester,
K_{p0,3}: 130°C

20,6 g (0,1 Mol) dieses Zwischenprodukts werden bei 15°C mit 5,8 ml (0,15 Mol) HCN und 1 ml Triäthylamin vermischt und 24 Stunden stehengelassen. Nach Entfernung des überschüssigen HCN werden 50 ml Äthanol und 34,2 g (0,3 Mol) (NH₄)₂CO₃ zugegeben und die Reaktionsmischung 4 Stunden bei 50 bis 55°C und eine halbe Stunde bei 75°C gerührt.

Danach läßt man abkühlen, filtriert und engt ein, wobei ein zäher dunkler Rückstand verbleibt. Dieser wird mehrmals mit siedendem Acetonitril extrahiert. Aus den Extrakten kristallisieren 5,8 g 5-Methyl-5-β-(n-butyl-methanphosphonyl)-äthyl-hydantion aus.

5,8 g (0,021 Mol) des entstandenen Hydantins werden mit 100 ml 1n NaOH im Autoklav auf 150°C 1,5 Stunden erhitzt. Danach wird mit HCl angesäuert und zur Trockene eingedampft.

Das entstandene Hydrochlorid der γ -3-Methyl-3-amino-3-carboxypropyl-(1)-methylphosphinsäure wird durch Extrahieren mit 99,5 %igem Alkohol von den anorganischen Salzen getrennt. Nach Einengen bis zur Trockene und Aufnehmen in 70 %igem Alkohol kristallisieren 2,5 g der γ -3-Methyl-3-amino-3-carboxypropyl-(1)-methylphosphinsäure nach Freisetzen der Aminogruppe mit Propylenoxid mit einem Mol Kristallwasser aus (Fp. 169°C).

Formulierungsbeispiel:

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird erhalten, indem man

25	Gew.-Teile	Wirkstoff
64	Gew.-Teile	kaolinhaltiges Quarz als Inertstoff
10	Gew.-Teile	ligninsulfonsaures Kalium
und 1	Gew.-Teil	oleylmethyltaurinsaures Natrium als
		Netz- und Dispergiermittel

mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

BIOLOGISCHE BEISPIELEBeispiel I: (Nachauflaufanwendung)

n- Samen der verschiedensten Unkräuter aus zahlreichen botanischen Gruppen werden in Töpfen ausgesät und unter geeigneten Gewächshausbedingungen 3-5 Wochen bis zur Größe von 3-12 cm je nach Pflanzenart angezogen. Anschließend wird die als Spritzpulver formulierte Verbindung aus Beispiel (1) in verschiedenen Dosierungen auf die Pflanzen gesprüht. Nach 14 Tagen Standzeit im Gewächshaus wird die Wirkung der Präparate visuell bonitiert.

Neben den aus Samen angezogenen Pflanzen werden auch 3 mehrjährige Ungräser in die Versuche miteinbezogen, die weltweit wirtschaftlich außerordentlich bedeutsame Schadunkräuter darstellen, nämlich Quecke (*Agropyron*), Bermudagrass (*Cynodon*) und *Cyperus rotundus*,

Von diesen genannten Pflanzenarten werden Rhizomstücke in Töpfe umgepflanzt und 5-6 Wochen im Gewächshaus angezogen, bis die Pflanzen eine Größe von 12-15 cm erreicht haben. Dann werden sie mit den erfindungsgemäßen Verbindungen überspritzt. Die Erfolgsbonitur erfolgt nach 14 Tagen.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle I zusammengefaßt, wobei die Bonitur nach dem Schema von Bolle (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92-94) vorgenommen wird (s. Boniturschema). Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Verbindung wichtige, wirtschaftlich bedeutsame Unkrautarten, insbesondere so bedeutende Unkräuter wie *Ipomoea* und andere Dikotyle, sowie auch mehrjährige Ungräser wie *Cyperus rotundus* mit sehr gutem Erfolg bekämpft.

709848/0752

Boniturschema:

W rtzahl	Schadwirkung in % an	
	Unkräutern	Kulturpflanzen
1	100	0
2	97,5 bis <100	> 0 bis 2,5
3	95 bis <97,5	> 2,5 bis 5
4	90 bis <95	> 5 bis 10
5	85 bis <90	> 10 bis 15
6	75 bis <85	> 15 bis 25
7	65 bis <75	> 25 bis 35
8	32,5 bis <65	> 35 bis 67,5
9	0 bis <32,5	> 67,5 bis 100

709848/0752



Tabelle 1:

Biologische Wirkung im Nachauflaufverfahren

Verbin- dung (Beispiel)	Dosis (kg/ha A.S.)	P f l a n z e n a r t										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	2,5	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1
	0,6	2	2	1	2	1	2	6	4	1	3	1
9	2,5	1	2	2	1	1	2	1	1	1	1	1
	0,6	2	5	2	3	2	2	4	4	4	3	1
4	2,5	1	4	1	2	1	1	1	2	1	1	1
	0,6	2	3	2	4	1	2	4	4	1	6	2
8	2,5	1	3	1	1	1	1	1	2	1	1	1
	0,6	4	5	2	3	1	1	3	1	2	1	1
10	2,5	1	1	2	1	1	2	1	3	1	1	1
	0,6	1	4	2	3	1	4	1	4	1	2	1
3	2,5	1	1	1	5	5	4	6	6	1	6	—
	0,6	1	1	2	7	5	7	8	8	4	8	—
5	2,5	1	1	1	1	1	3	4	3	1	1	2
	0,6	1	1	1	2	1	6	7	7	4	7	7
11	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,6	1	3	1	1	1	5	6	6	1	3	4
12	2,5	1	1	1	2	1	4	3	1	1	2	4
	0,6	1	5	1	1	1	7	7	8	4	7	7
13	2,5	1	1	1	1	1	4	6	5	1	1	4
	0,6	1	1	2	1	1	5	8	8	2	8	8
17	2,5	1	1	1	1	1	4	7	5	1	1	8
	0,6	2	1	5	1	2	8	8	—	1	8	—
6	2,5	1	1	1	1	1	1	7	4	1	1	1
	0,6	1	1	1	1	1	6	8	8	2	8	7
16	2,5	1	1	1	1	1	3	7	6	1	1	2
	0,6	1	1	2	1	1	6	8	8	1	7	7
14	2,5	1	1	1	1	1	3	6	7	1	1	5
	0,6	1	1	2	1	1	7	8	—	2	7	8

709848/0752

Verbin- dung (Beispiel)	Dosis (kg/ha A.S.)	P f l a n z e n a r t											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	2,5	1	1	1	1	1	5	7	8	1	3	6	1
	0,6	2	3	6	1	1	8	-	-	-	-	-	-
1	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
	0,6	1	1	2	3	1	1	6	4	1	3	3	3
7	4,0	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
18	2,5	3	4	6	5	1	5	7	-	5	-	-	3
	0,6	3	5	7	6	1	6	8	-	7	-	-	4

Zeichenerklärung:

Pflanzenart

- 1 = Sinapis
- 2 = Matricaria
- 3 = Chrysanthemum
- 4 = Stellaria
- 5 = Amaranthus
- 6 = Ipomoea
- 7 = Avena
- 8 = Alopecurus
- 9 = Setaria
- 10 = Poa
- 11 = Lolium
- 12 = Echinochloa
- A.S. = Aktivsubstanz